

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-77862

(P2003-77862A)

(43)公開日 平成15年3月14日(2003.3.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 L 21/28	3 0 1	H 0 1 L 21/28	3 0 1 H 4 M 1 0 4
21/338		33/00	C 5 F 0 4 1
29/778			E 5 F 1 0 2
29/812		29/80	H
33/00			

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-270960(P2001-270960)

(22)出願日 平成13年9月6日(2001.9.6)

(71)出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

(72)発明者 村井 俊介

京都府京都市中京区亀屋町386 コールポートイゾ 503

(72)発明者 村上 正紀

京都府京田辺市薪長尾谷22-32

(74)代理人 100095577

弁理士 小西 富雅 (外2名)

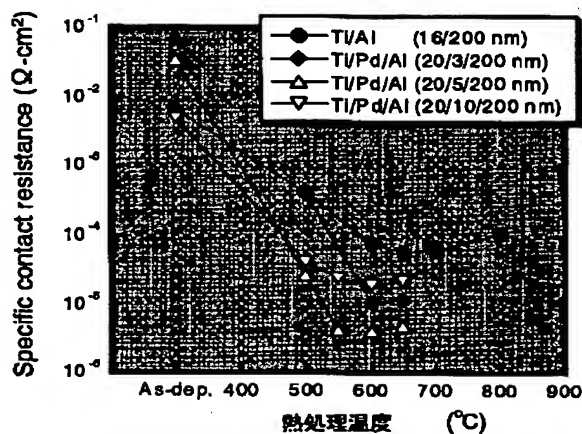
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 III族窒化物系化合物半導体素子用のn型電極

(57)【要約】

【課題】 n型電極とIII族窒化物系化合物半導体からなるn型層と間に更なる低抵抗化を得る。

【解決手段】 バナジウム(V)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)及びタングステン(W)の中から選ばれる少なくとも1種からなる第1の電極材料と、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、金(Au)、銀(Ag)及び銅(Cu)の中から選ばれる少なくとも1種からなる第2の電極材料と、及びアルミニウム(Al)、ケイ素(Si)及びゲルマニウム(Ge)の中から選ばれる少なくとも1種からなる第3の電極材料とでn型電極を形成する。



Ti/AlとTi/Pd/Alの比較

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バナジウム(V)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)及びタングステン(W)の中から選ばれる少なくとも1種からなる第1の電極材料と、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、金(Au)、銀(Ag)及び銅(Cu)の中から選ばれる少なくとも1種からなる第2の電極材料と、及びアルミニウム(Al)、ケイ素(Si)及びゲルマニウム(Ge)の中から選ばれる少なくとも1種からなる第3の電極材料と、を含んでなるIII族窒化物系化合物半導体素子用のn型電極。

【請求項2】 前記第1の電極材料がバナジウムまたはチタンであり、前記第3の電極材料がアルミニウムである、ことを特徴とする請求項1に記載のIII族窒化物系化合物半導体素子用のn型電極。

【請求項3】 n型層に請求項1または2に記載のn型電極が形成されている、ことを特徴とするIII族窒化物系化合物半導体素子。

【請求項4】 前記n型層がGa_{1-x}Al_xN、Ga_{1-x}In_xN又はAlGa_{1-x}Nからなる、ことを特徴とする、請求項3に記載のIII族窒化物系化合物半導体素子。

【請求項5】 n型層の上に、バナジウム(V)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)及びタングステン(W)の中から選ばれる少なくとも1種からなる第1の電極材料層を形成するステップと、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、金(Au)、銀(Ag)及び銅(Cu)の中から選ばれる少なくとも1種からなる第2の電極材料層を形成するステップと、及びアルミニウム(Al)、ケイ素(Si)及びゲルマニウム(Ge)の中から選ばれる少なくとも1種からなる第3の電極材料層を形成するステップと、前記n型層及び前記第1～第3の電極材料層を加熱するステップとを含むIII族窒化物系化合物半導体素子用のn型電極の製造方法。

【請求項6】 前記n型層の上に前記第1の電極材料層を形成し、該第1の電極材料層の上に前記第2の電極材料層を形成し、該第2の電極材料層の上に前記第3の電極材料層を形成する、ことを特徴とする請求項5に記載のn型電極の製造方法。

【請求項7】 前記加熱するステップは不活性ガスの雰囲気下で行われ、加熱温度は500℃～700℃である、ことを特徴とする請求項5又は6に記載のn型電極の製造方法。

【請求項8】 前記不活性ガスは窒素ガスであり、前記加熱温度は550℃～650℃である、ことを特徴とする請求項7に記載のn型電極の製造方法。

【請求項9】 前記第1の電極材料層：前記第2の電極材料層：前記第3の電極材料層の膜厚比が10：1～100：100である、ことを特徴とする請求項5～8の何れかに記載のn型電極の製造方法。

【請求項10】 n型電極を備えたIII族窒化物系化合物半導体素子を製造する方法であって、請求項5～9の何れかに記載されたn型電極を製造するステップを含むことを特徴とするIII族窒化物系化合物半導体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明はIII族窒化物系化合物半導体素子用のn型電極に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、青色系発光ダイオード等のIII族窒化物系化合物半導体素子においてそのn型層に形成されるn型電極には、それとn型層との間にオーミックコンタクトを確保するため、様々な改良がなされてきた。特開平11-8410号公報に紹介されるn型電極は、チタン、ジルコニウム及びタングステンの少なくとも1種からなる第一の電極材料、アルミニウム、ケイ素及びゲルマニウムの少なくとも1種からなる第二の電極材料、並びにロジウムからなる第三の電極材料から構成される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】現在、発光素子には更なる高出力化及び高効率化が求められており、その観点からすると、n型電極とIII族窒化物系化合物半導体からなるn型層との間に更なる低抵抗化が求められている。また、III族窒化物系化合物半導体を発光素子以外の素子に応用する場合にも、n型III族窒化物系化合物半導体と電極との間には十分に低い抵抗が要求されることとなる。例えばn-AlGa_{1-x}N/GaN系HFET(Hetero Junction Field Effect Transistor)は、次世代パワー・高周波デバイスとして注目されている。このデバイスの実用化のためにはn-Al_{1-x}Ga_xN(x>0.2)に対してコンタクト抵抗値が10⁻⁶Ω-cm²以下の熱安定な低抵抗オーミック・コンタクト材が必要になる。現在n-GaNに用いられているTi/Al系のコンタクト材ではn-AlGa_{1-x}N中のAl組成が増加するにしたがって、コンタクト抵抗値が増加してしまう。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を進めた結果、下記の発明を見出すに至った。即ち、バナジウム(V)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)及びタングステン(W)の中から選ばれる少なくとも1種からなる第1の電極材料と、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、金(Au)、銀(Ag)及び銅(Cu)の中から選ばれる少なくとも1種からなる第2の電極材料と、及びアルミニウム(Al)、ケイ素(Si)及びゲルマニウム(Ge)の中から選ばれる少なくとも1種からなる第3の電極材料と、を含んでなるIII族窒化物系化合物半導体素子用のn型電極。

【0005】この発明のn型電極によれば、上記の電極材料の組合せにより、特に第2の電極材料を採用することにより、III族窒化物系化合物半導体n型層と電極との間のコンタクト抵抗が従来例のものに比べて小さくなる。

【0006】上記において、第1の電極材料においては、熱安定性の見地から、バナジウム又はチタンを採用することが好ましい。第2の電極材料においては、より小さいコンタクト抵抗を得る見地から（図1参照）、パラジウムを採用することが好ましい。第3の電極材料においては、材料コストの見地から、アルミニウムを採用することが好ましい。本発明のn型電極は第4の電極材料を含むことができる。第4の金属成分として金（Au）やロジウム（Rh）等を挙げることができる。

【0007】本発明のn型電極は、例えば上記第1～第3の電極材料の層をn型層の上に積層しこれを加熱することにより形成される。第1～第3の電極材料から複数の電極材料を選択してこれら合金を予め準備し、これをn型層の上に積層することもできる。各電極材料層を複数積層することも可能である。例えば、第1の電極材料層／第2の電極材料層／第3の電極材料層／第1の電極材料層のように各電極材料層を積層することができる。第1～第3の各電極材料自体も複数の金属材料を採用できる。この場合、一つの電極材料層を当該複数の金属材料の合金から形成することも出来るし、当該複数の各金属材料を積層して一つの電極材料層とすることも可能である。後者の場合、例えば第1の電極材料を構成する2種類の金属の層を第2の電極材料層を挟むように存在させることもできる。

【0008】n型層の上に各電極材料を積層する方法は特に限定されるものではなく、蒸着、スパッタリング、その他の方法を採用することができる。各電極材料層の積層の順序も特に限定されるものではないが、n型層側より、第1の電極材料層、第2の電極材料層及び第3の電極材料層の順に形成することが熱安定性等の見地から好ましい。

【0009】加熱は電極材料とn型層との間にオーミックコンタクトを形成するために行われる。当該加熱により、各電極材料は渾然一体となり合金化される。加熱は常圧下、不活性ガスの雰囲気で行われることが好ましい。不活性ガスには窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等を用いることができる。これは安全性を考慮した場合であり、電極特性の観点からは水素ガスなども使用できる。加熱温度及び加熱時間はn型層の形成材料や採用した電極材料及びその膜厚に応じて適宜選択される。

【0010】なお、この明細書においてIII族窒化物系化合物半導体は一般式として $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ （ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$ ）で表され、AlN、GaN及びInNのいわゆる2元素、 $Al_xGa_{1-x}N$ 、 $Al_xIn_{1-x}N$ 及びG

$Al_xIn_{1-x}N$ （以上において $0 < x < 1$ ）のいわゆる3元素を包含する。III族元素の少なくとも一部をボロン（B）、タリウム（Tl）等で置換しても良く、また、窒素（N）の少なくとも一部もリン（P）、ヒ素（As）、アンチモン（Sb）、ヒスマス（Bi）等で置換できる。III族窒化物系化合物半導体層は任意のドーパントを含むものであっても良い。n型不純物として、Si、Ge、Se、Te、C等を用いることができる。p型不純物として、Mg、Zn、Be、Ca、Sr、Ba等を用いることができる。なお、p型不純物をドーブした後にIII族窒化物系化合物半導体を電子線照射、プラズマ照射若しくは炉による加熱にさらすことも可能であるが必須ではない。III族窒化物系化合物半導体層の形成方法は特に限定されないが、有機金属気相成長法（MOCVD法）のほか、周知の分子線結晶成長法（MBE法）、ハライド気相成長法（HVPE法）、スパッタ法、イオンプレーティング法、電子シャワー法等によっても形成することができる。なお、発光素子の構成としてはホモ構造、ヘテロ構造若しくはダブルヘテロ構造のものを用いることができる。また量子井戸構造（単一量子井戸構造若しくは多重量子井戸構造）を採用することもできる。

【0011】

【実験例1】以下、本発明の実験例を説明する。MOCVD法により、サファイア基板上に成長させたAlNバッファ層（0.02μm）、その後GaIn層（2.0μm）、Siドーブn-Al_{0.2}Ga_{0.8}N（ $N_d = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）を成長させ、HEMT構造を使用した。これに半導体界面からTi/Pd/Al（膜厚nm：20/3、5、10/200）、及びTi/Pt/Al（膜厚nm：20/5/200）を蒸着し、どちらもRTA（Rapid Thermal Annealing）で窒素ガス雰囲気中で30秒の熱処理を行い、その後Marlow-Das型TLM法によりコンタクト抵抗値を測定した。結果を図1及び図2に示す。なお、図1及び図2の結果は各加熱温度における測定結果の相加平均値である。

【0012】図1の結果において、黒丸で示す比較例はTi/Al（膜厚nm：16/200）からなる電極であり、そのコンタクト抵抗値は $\rho_c = 5.9 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ であった。これに対しPdを添加した全ての実施例のTi/Pd/Alのコンタクト抵抗値は、これより約一桁低い値を示し、特にPd膜厚が5nmのときに、最も低い値 $\rho_c = 4.1 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ を示した。以上より、n型のAlGaIn/GaNヘテロ構造において、GaN層に形成される電極としてTi/Pd/Alが好ましく、その膜厚比はTi：Pd：Al＝10：1～10：100であり、更に好ましくは10：2～3：100であることがわかる。また、加熱温度は500℃～700℃が好ましく、更に好ましくは550℃～650℃であることがわかる。

【0013】また、図2の結果において、Ptを添加した実施例のTi/Pt/Alのコンタクト抵抗値は、黒丸で示した比較例Ti/Al（膜厚nm：16/200）より低い値を示し、 $\rho_c = 3.8 \times 10^{-5}$ （ $\Omega\text{-cm}^2$ ）であった。以上より、n型のAlGaIn/GaNヘテロ構造において、AlGaIn層に形成される電極としてTi/Pt/Alが好ましく、その膜厚比はTi：Pd：Al=10：1～10：100であり、更に好ましくは10：1～2：100であることがわかる。また、加熱温度は500℃～700℃が好ましく、更に好ましくは550℃～650℃であることがわかる。

【0014】これらの結果はPd-Ga化合物の存在が考えられる。これらの結果から、まずPdのようなGaと反応性の高い金属がn型層中のGaと化合物をつくることでn型層中にGa-vacancyが作られ、そこに不活性のSiが入りこみドナーとして働くことでドナー濃度が上昇し、コンタクト抵抗の低下を得られることとなったと考えられる。更には、Ga-vacancyへSiが入りこまない場合にもGa-vacancy自体にn型化を促進させる作用があるので、同様にコンタクト抵抗を低下させる効果が得られるものと考えられる。更には劣化に関して、Ti/Pd/Al電極について室温で4000時間以上放置した後、上記と同様にコンタクト抵抗を測定したところ、図1とほぼ同じ結果が得られた。

【0015】n型AlGaIn/GaN HEMT構造が*

層	組成
p型層5	p-GaN:Mg
発光する層を含む層 4	InGaIn層を含む層
n型層 3	n-GaN:Si
バッファ層 2	AlN
基板 1	サファイア

【0019】基板1の上にはバッファ層2を介してn型不純物としてSiをドーブしたGaInからなるn型層3を形成した。ここで、基板1にはサファイアを用いたが、これに限定されることはなく、サファイア、スピネル、シリコン、炭化シリコン、酸化亜鉛、リン化ガリウム、ヒ化ガリウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン、III族窒化物系化合物半導体単結晶等を用いることができる。さらにバッファ層はAlNを用いてMOCVD法で形成されるがこれに限定されることはなく、材料としてはGaIn、InN、AlGaIn、InGaIn及びAlInGaIn等を用いることができ、製法としては分子線結晶成長法（MBE法）、ハライド系気相成長法（HVPE法）、スパッタ法、イオンプレーティング法、電子シャワー法等を用いることができる。GaInを基板として用いた場合は、当該バッファ層を省略することができる。さらに基板とバッファ層は半導体素子形成後に、必要に応じて、除去することもできる。

【0020】ここでn型層はGaInで形成したが、Al

*得られるのであれば、基板、バッファ層の材質を問わないことはいうまでもない。又、n型AlGaIn/GaNの他にn型AlGaIn/AlGaIn、n型GaIn/InGaIn、n型InGaIn/InGaInでも良い。Ti/Pd/Al、Ti/Pt/Alの電極はn型AlGaInのみならず、n型GaInやn型InGaInに対しても良好な結果が得られる。

【0016】第1の金属材料としてTi以外に、Zr、Wを使用できることは特開平11-8410号公報に記載されている。第3の金属材料としてAl以外にSi及びGeを使用できることも特開平11-8410号公報に記載されている。

【0017】

【実施例2】実施例1と同様なHEMT構造にTiの代わりにバナジウム(V)を用いた。電極は蒸着法を用いて形成し、熱処理はRTAで、実施例1と同条件である。V/Alを用いた場合には、コンタクト抵抗は 6×10^{-6} （ $\Omega\text{-cm}^2$ ）であったものがV/Pd/Al（膜厚nm：20/5/200）では 5×10^{-6} （ $\Omega\text{-cm}^2$ ）、V/Pt/Al（膜厚nm：20/3/200）では 5.5×10^{-6} （ $\Omega\text{-cm}^2$ ）が得られた。この場合において、熱処理温度は500～700℃が望ましい。

【0018】

【実施例3】以下、この発明の実施例について説明する。まず、図3に示す構成に半導体層を積層した。

GaN、InGaIn若しくはAlInGaInを用いることができる。また、n型層はn型不純物としてSiをドーブしたが、このほかにn型不純物として、Ge、Se、Te、C等を用いることもできる。n型層3は発光する層を含む層4側の低電子濃度n層とバッファ層2側の高電子濃度n+層とからなる2層構造とすることができる。発光する層を含む層4は量子井戸構造の発光層を含んでいてもよく、また発光素子の構造としてはシングルヘテロ型、ダブルヘテロ型及びホモ接合型のものなどでもよい。

【0021】発光する層を含む層4はp型層5の側にマグネシウム等のアクセプタをドーブしたバンドギャップの広いIII族窒化物系化合物半導体層を含むこともできる。これは発光する層を含む層4中に注入された電子がp型層5に拡散するのを効果的に防止するためである。

【0022】発光する層を含む層4の上にp型不純物としてMgをドーブしたGaInからなるp型層5を形成した。このp型層はAlGaIn、InGaIn又はInAl

GaNとすることもできる、また、p型不純物としてはZn、Be、Ca、Sr、Baを用いることもできる。さらに、p型層5を発光する層を含む層4側の低ホール濃度p-層と電極側の高ホール濃度p+層とからなる2層構造とすることができる。

【0023】上記構成の発光ダイオードにおいて、各II族窒化物系化合物半導体層は一般的な条件でMOCVDを実行して形成するか、分子線結晶成長法(MBE法)、ハライド系気相成長法(HVPE法)、スパッタ法、イオンプレーティング法、電子シャワー法等の方法

で形成することもできる。
【0024】その後、マスクを形成してp型層5、発光する層を含む層4及びn型層3の一部を反応性イオンエッチングにより除去し、n電極9を形成すべきn電極形成面11を表出させる。そして、ウエハの全面に、蒸着装置にて、透光性電極6の形成層としてCo層(1.5nm)とAu層(60nm)を順次積層する。次に、リフトオフ法により、Cr層(30nm)、Au層(1.5μm)及びAl層(10nm)を順次蒸着積層してp台座電極7の形成層を積層する。

【0025】その後、Ti層(20nm)、Pd層(5nm)及びAl層(200nm)を順次積層してn型電極9の形成層を同様にリフトオフ法により形成する。

【0026】このようにして得られた試料を常圧、窒素雰囲気下、600℃で30秒の加熱を行う。その後、ダイシング工程によりウエハから各チップを切り出して実施例の発光ダイオード10を得る。この発光ダイオード10は20mAで電圧は3.2V以下が得られており良好である。また、Ti/Pd/Alの代わりにTi/Pt/AlやV/Pd/Al、V/Pt/Alでも同様に良好な結果が得られた。

【0027】この発明は、上記発明の実施の形態の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲の記載を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

【0028】以下、次の事項を開示する。

11 n型層の上に積層された、バナジウム(V)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)及びタングステン(W)の中から選ばれる少なくとも1種からなる第1の電極材料層、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、金(Au)、銀(Ag)及び銅(Cu)の中から選ばれる少なくとも1種からなる第2の電極材料層、並びにアルミニウム(Al)、ケイ素(Si)及びゲルマニウム(Ge)の中から選ばれる少なくとも1種からなる第3の電極材料層を加熱して得られるn型電極。

12 前記n型層の上に前記第1の電極材料層を形成し、該第1の電極材料層の上に前記第2の電極材料層を形成し、該第2の電極材料層の上に前記第3の電極材料層を形成する、ことを特徴とする11に記載のn型電極。

13 前記加熱は不活性ガスの雰囲気下で行われ、加熱温度は500℃～700℃である、ことを特徴とする11又は12に記載のn型電極。

14 前記不活性ガスは窒素ガスであり、前記加熱温度は550℃～650℃である、ことを特徴とする13に記載のn型電極。

15 前記第1の電極材料層：前記第2の電極材料層：前記第3の電極材料層の膜厚比が10：1～10：100である、ことを特徴とする11～14の何れかに記載のn型電極。

16 11～15の何れかに記載されたn型電極を有することを特徴とするIII族窒化物系化合物半導体素子。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の実施例のn型電極(Ti/Pd/Al)のコンタクト抵抗を示すグラフである。

【図2】図2は他の実施例のn型電極(Ti/Pt/Al)のコンタクト抵抗を示すグラフである。

【図3】図3は実施例の発光素子の構成を示す断面図である。

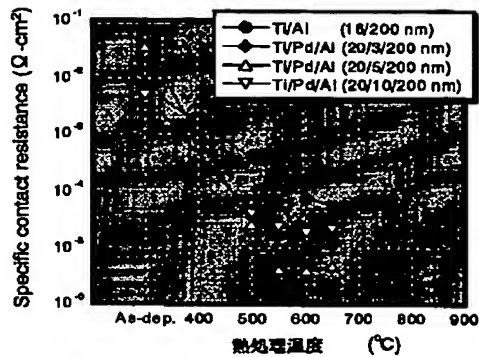
【符号の説明】

3 n型層、

9 n型電極

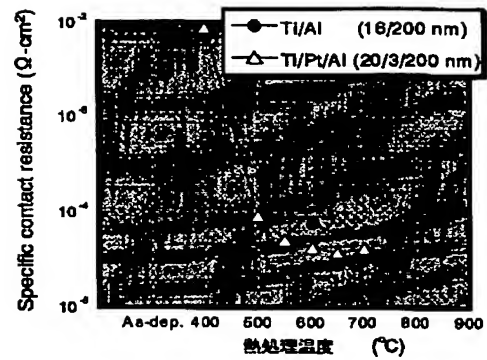
10 発光素子

【図1】



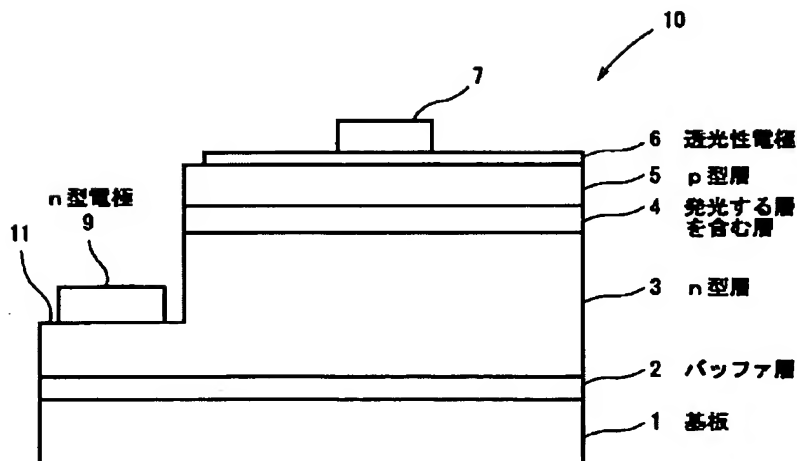
Ti/AlとTi/Pd/Alの比較

【図2】



Ti/AlとTi/Pd/Alの比較

【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H01L 33/00

識別記号

F I

テーマコード (参考)

(72)発明者 小出 康夫
 京都府京都市伏見区池ノ内町官有地藤森合
 同庁舎141
 (72)発明者 柴田 直樹
 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1
 番地 豊田合成株式会社内

F ターム (参考) 4M104 AA04 BB13 BB14 BB18 CC01
 DD78 FF13 GG04 HH15
 5F041 AA21 CA04 CA05 CA34 CA40
 CA46 CA73 CA83 CA92 CA98
 5F102 FA03 GJ10 GK04 GL04 GM04
 GQ01 HC11 HC21